

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-195383

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月28日

C 07 D 491/10  
// C 09 K 9/007169-4C  
B-6755-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規スピロナフトピラン化合物

⑯ 特 願 昭61-35323

⑰ 出 願 昭61(1986)2月21日

⑱ 発 明 者 山 本 信 一 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 谷 口 孝 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

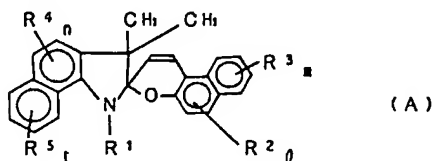
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

新規スピロナフトピラン化合物

## 2. 特許請求の範囲

一般式(A)で表わされるスピロナフトピラン化合物。



(式中、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基から選ばれた置換基を表わし、*l*および*n*は0~2の整数、*m*および*t*は0~4の整数でありR<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>はそれぞれ同種であっても異種であってもよい。R<sup>1</sup>は炭素数1~20の無置換または置換アルキル基、炭素数3~10の無置換または置換シクロアルキル基、

炭素数7~20の無置換または置換アラルキル基、炭素数6~14の無置換または置換アリール基から選ばれた置換基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明  
〔産業上の利用分野〕

本発明は印写用フォトクロミック材料、光学機器用フォトクロミック材料、記録材料用フォトクロミック材料または衣料、装飾品用フォトクロミック材料として有用な新規フォトクロミック化合物に関する。

〔従来技術〕

フォトクロミック化合物の代表的なものに、スピロベンゾピラン化合物があり、多くの化合物が知られており(ジー・エイチ・ブラウン著“フォトクロミズム”、ウィリーインターサイエンス社、ニューヨーク)(G. H. Brown, "Photochromism, Wiley Interscience, New York (1971))

さらに1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾチオピラン-2, 2'-ベンズ(g)インドリン]およびその置換

基誘導体は、特開昭60-177089号公報に開示されている。

またスピロナフトピラン化合物としては特公昭46-10075号公報、特公昭47-7704号公報、特公昭47-7706号公報、特開昭49-14524号公報、Ger Offen D E 1,961,921号明細書(1970.8.27)に開示されており、また日本化学学会誌N.9第1329~1335頁(1983)、Tetrahedron第27巻、N.9第1699~1713頁(1971)、Bull. Soc. Chim. Fr. [8]第3190~3200頁(1968)、Bull. Soc. Chim. Fr. [5]第2016~2074頁(1968)、Izv. Sev-Kavk. Nauchn. Tsentya Vyssh. Shk., Estestv. Nauki [1]第68~69頁(1983)に記載されている。

[発明が解決しようとする問題点]

スピロベンゾピラン化合物は光発消色の繰り返

し使用における耐疲労性に問題があった。

さらに1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾチオピラン-2, 2'-ベンズ(g)インドリン]およびその置換基誘導体は、発色状態が600nm以下の可視部にほとんど吸収がないため視覚的变化に問題があり、レンズ、ディスプレイ等の光学用途には不向きであった。

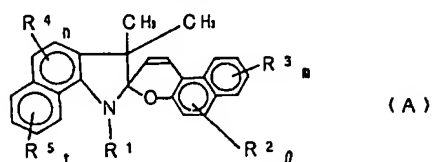
また公知のスピロナフトピラン化合物は耐疲労性はスピロベンゾピラン化合物に比べ向上しているものの、スピロベンゾピラン化合物と同様にマトリックス効果が大であり、例えば溶媒の極性の変化に応じて、発色種の吸収波長が大幅にシフトする。

そのため発色種の色調が決まると自動的に用いられ得るマトリックスの種類は限定された。

[問題点を解決するため手段]

本発明は前記問題点を解決するための新規スピロナフトピラン化合物に関するものである。すなわち本発明により提供される新規化合物とは、下

記一般(A)で表わされるものである。



(式中、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン基と、ニトロ基から選ばれた置換基を表わし、 $n$ および $m$ は0~2の整数、 $t$ は0~4の整数であり $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ はそれぞれ同種であっても異種であってもよい。 $R^1$ は炭素数1~20の無置換または置換アルキル基、炭素数3~10の無置換または置換シクロアルキル基、炭素数7~20の無置換または置換アラルキル基、炭素数6~14の無置換または置換アリール基から選ばれた置換基を表わす。)

かかる式(A)における置換基 $R^1$ の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ

ル基、オクチル基、ヘキサデシル基、エイコシル基などの炭素数1~20の鎖状アルキル基；イソプロピル基、tert-ブチル基、4,4-ジメチルヘキシル基、5,7-ジエチルヘキサデシル基などの炭素数3~20の分枝状アルキル基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などの炭素数3~10のシクロアルキル基；ベンジル基、2-フェニルエチル基、(1-ナフチル)メチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、(2-ナフチル)メチル基、2-(2-ナフチル)エチル基、(9-アントラシル)メチル基、(9-フェナントリル)メチル基、2-(5-ナフタシル)エチル基などの炭素数7~20のアラルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントラシル基などの炭素数7~20のアリール基が挙げられる。かかる $R^1$ が非環状アルキル基である場合、その置換基誘導体に含まれる置換基の具体例としては、ヒドロキシ基；アミノ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの有機置換アミノ基；メトキシ

基、エトキシ基、tert-ブトキシ基などの炭素数1～4のアルコキシ基；ベンジロキシ基などの炭素数7～15のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基などの炭素数6～14のアリーロキシ基；フルオロ基、クロロ基、プロモ基などのハロゲン基；シアノ基；カルボキシ基；エトキシカルボニル基などの炭素数2～10のアルコキシカルボニル基；アセチル基、ベンゾイル基などの炭素数2～10のアシル基；ニトロ基などが挙げられる。

さらにかかるR<sup>1</sup>がシクロアルキル基、アラルキル基またはアリアル基である場合、シクロアルキル基、アラルキル基のアリアル部およびアリアル基の置換基誘導体に含まれる置換基の具体例としては、ヒドロキシ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの有機置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基などの炭素数1～4のアルコキシ基；ベンジロキシ基などの炭素数7～15のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基などの炭素数6～14のアリーロキ

シ基；メチル基、エチル基、tert-ブチル基などの炭素数1～4の低級アルキル基；フルオロ基、クロロ基、プロモ基などのハロゲン基；シアノ基；カルボキシ基；エトキシカルボニル基などの炭素数2～10のアルコキシカルボニル基；アセチル基、ベンゾイル基などの炭素数2～10のアシル基；トリフルオロメチル基などの炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基；ニトロ基などが挙げられる。また、これらの置換基は1置換体として含まれるもののみならず、2置換以上の複数個の置換基を有する多置換体として含まれてもよい。さらには、多置換体における置換基は同種であっても、異種であっても何ら支障はない。また置換基の位置については、目的あるいは用途に応じて変えられるべきである。

次に一般式(A)におけるR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は前述のとおりであるが、それぞれが同種であっても異種であってもよい。

かかる式(A)の化合物は、1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベ

ンゾチオピラン-2, 2'-ベンズ(g)インドリン]およびその置換基誘導体がベンゾチオピラン環を構成要素とするのに対しナフトピラン環を構成要素とする点で異なり、発色種が600nm以下の可視部に吸収を持つため視覚的変化が大きい。

さらに式(A)の化合物は、従来知られているスピロナフトピラン化合物がインドリン環を構成要素とするのに対し、ベンズ(g)インドリン環を構成要素とする点大いに異なる。すなわち従来のスピロナフトピラン化合物よりベンゼン環が一つ増加しているため、その立体構造により、発色種が溶媒効果を受けにくい。例えばメタノールのような極性溶媒中でもトルエンのような非極性溶媒中でも、発色種の色調にはほとんど差が認められないという大きな特徴を有するものである。

かかる式(A)で表わされる化合物の代表的な具体例としては、スピロ[ベンズ(g)インドリン-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b]ピラン]の

1, 3, 3-トリメチル誘導体

1-ヘキシル-3, 3-ジメチル-5-クロロ誘導体

1-(3-プロモオクタデシル)-3, 3-ジメチル-5-トリフルオロメチル誘導体

1-(10-フェニルエイコシル)-3, 3-ジメチル-5-メトキシ誘導体

1-イソプロピル-3, 3, 5-トリメチル誘導体

1-tert-ブチル-3, 3-ジメチル-5'-カルボキシ誘導体

1-(4-クロロシクロヘキシル)-3, 3-ジメチル-8'-ニトロ誘導体

1-(3-アミノシクロオクチル)-3, 3-ジメチル-8'-プロモ誘導体

1-ベンジル-3, 3-ジメチル-9'-フルオロ誘導体

1-(3-メチルベンジル)-3, 3-ジメチル-7'-エトキシ誘導体

1-(4-アセチルベンジル)-3, 3-ジメチ

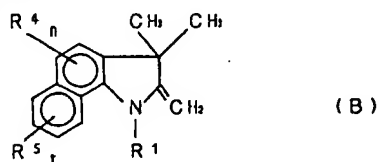
ル-5-エトキシ-8'-ブチル誘導体  
 1-(3,5-ビストリフルオロメチルベンジル)-3,3-ジメチル-5-クロロ誘導体  
 1-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)-3,3-ジメチル-5-トリフルオロメチル誘導体  
 1-(2-ナフチル)メチル-3,3-ジメチル-5-メトキシ誘導体  
 1-(3-メトキシ-2-ナフチル)メチル-3,3,5-トリメチル誘導体  
 1-(5-tert-ブチル-1-ナフチル)エチル-3,3-ジメチル-5'-カルボキシ誘導体  
 1-(9-アントラシル)メチル-3,3-ジメチル-8'-ニトロ誘導体  
 1-(9-フェナントリル)メチル-3,3-ジメチル-8'-ブromo誘導体  
 1-フェニル-3,3-ジメチル-9'-フルオロ誘導体  
 1-(4-ニトロフェニル)-3,3-ジメチル-7'-エトキシ誘導体

1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-3,3-ジメチル-5-エトキシ-8'-ブチル誘導体  
 1-(1-ナフチル)-3,3-ジメチル-5-クロロ誘導体  
 1-(4-ブromo-2-ナフチル)-3,3-ジメチル-5-トリフルオロメチル誘導体  
 1-(9-シアノ-1-アントラシル)-3,3-ジメチル-5-メトキシ誘導体などが挙げられる。

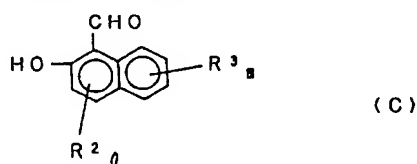
式(A)によって表わされる本発明の新規スピロオキサジン化合物は光による発消色の耐疲労性に優れ、さらに発色種の吸収波長がマトリックスの影響を受けずらいフォトクロミック化合物である。

本発明のかかる式(A)の化合物は、例えば次の製造方法に従って製造される。

一般式(B)



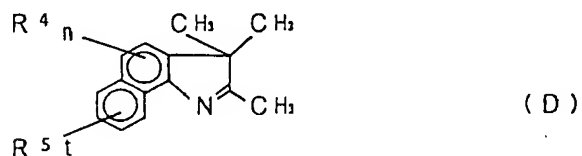
で表わされる2-メチレンベンズ(g)インドリン化合物と、一般式(C)



で表わされるヒドロキシナフトアルデヒド化合物を反応させて式(A)の化合物を製造する。

本発明の式(A)の化合物の他の製造法の例としては、

一般式(D)



で表わされるトリメチルベンゾ(g)インドレニン化合物、四級化剤R1-X(Xはアニオン性脱離基)、塩基および一般式(C)の化合物を任意の順序で加え反応させる方法も挙げることができる。

また製造段階における精製方法としては各種溶剤による再結晶法、シリカカラムなどによるカラムクロマト分離、あるいは活性炭処理などが好適な例として挙げることができる。

本発明フォトクロミック化合物は光学的に透明な樹脂類、たとえばジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリマー、ポリメタアクリレートおよびその共重合体、セルロース類、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレンおよびその共重合体、エポキシ樹脂、(ハロゲン化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、(ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変性ジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体、

ナイロン樹脂、ポリウレタンなどに配合して好ましく使用される。配合された樹脂類は光による変色性を有する光学素子として使用することが可能である。光学素子としてはサングラスレンズ、スキー用ゴーグル、保護メガネレンズ、さらにはカーテン、衣服、玩具等が好適な例として挙げられる。

樹脂類への本発明フォトクロミック化合物の配合方法としては、染色方法、キャスト法、配合されたポリマー溶液のコーティング法など各種の方法が適用できる。

また樹脂中への配合量としては目的および使用方法などによって決められるべきものであるが、視覚に対する感度という観点からは0.01~20重量%の添加量が好ましい。

#### 実施例1

① 1, 3, 3-トリメチルスピロ[ベンズ(g)インドリン-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1b]ピラン]の合成

1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンベンゾ

量%の濃度で溶解し、アソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用いキャスト重合して、本化合物を配合したポリメチルメタアクリレート板を作製した。この板は紫外線の照射を受けると紫色になり、光を除き暗所に放置すると速やかにもとの無色に戻った。また、これをフェードメーターにて20時間の光照射を行なって、耐光性を調べたところ、フェードメーターに入れる前と全く同様のフォトクロミック特性を示し、耐疲労性が優れていた。

#### [発明の効果]

本発明の化合物は、溶媒、マトリックスポリマーの種類によらず、一般的な状態では無色であるが、紫外線の照射を受けると直ちに可視光領域に吸収波長を有する化合物に変化し、紫外線の照射をやめると速やかにもとの無色に戻る。

本発明の化合物は、発色速度が大きく、かつ消色速度が大きく、かつ発色種の吸収波長がマトリックスによる影響を受けにくく、かつ耐疲労性が良いという特性を有しているフォトクロミック化

(g)インドリン5gおよび2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド5gを100mlのエタノールに溶解し、窒素気流中2時間還流する。反応後、冷却すると結晶が析出して来る。これに少量のエタノールを加え濾取し、得られた粗結晶をエタノールに溶解した溶液を50~60℃まで加熱した後、活性炭10gを加え十分に攪拌する。その後濾過し、濾液を濃縮して得られた淡黄色固体をエタノールから再結晶し1, 3, 3-トリメチルスピロ[ベンズ(g)インドリン-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1b]ピラン]の淡黄色の結晶を得た。

#### ② 分析結果

(融点) 204℃

(元素分析値) 実測値(%) 計算値(%)

C	85.7	85.9
H	6.0	6.1
N	3.8	3.7

#### ③ 応用例

本化合物をメチルメタアクリレートに0.5重

合物である。また本発明の化合物は耐酸性に優れ、オルガノポリシロキサン系への添加が容易である。

特許出願人 東レ株式会社